

文章编号:1001-4888(2018)01-0111-08

热循环对碳纤维/双马来酰亚胺复合材料的影响^{*}

杨白凤, 岳珠峰, 耿小亮, 王佩艳

(西北工业大学 力学与土木建筑学院, 西安 710072)

摘要: 碳纤维/双马来酰亚胺复合材料比强度和比模量高,热稳定性良好,因此在航空航天飞行器中广泛应用。在低地球轨道空间,卫星和航天飞机穿梭于地球阴影内外,会受到外界温度的周期性影响。本文研究了高温环境(200℃)中和受到热循环老化(-120℃~200℃)的复合材料力学性能和微观形貌的变化。经过热循环处理之后,试样层间剪切强度降低;通过将横截面和侧面打磨抛光并使用扫描电镜进行观测,在横截面和侧面上均发现了细观微裂纹。大部分微裂纹萌生于基体及界面上,界面脱粘和碎屑明显可见,基体与界面处产生微裂纹是层间剪切强度下降的主要原因。因此,在复合材料的应用中应该关注热循环诱发微裂纹的现象。

关键词: 热循环; 碳纤维/双马来酰亚胺复合材料; 微裂纹; 层间剪切强度; 三点弯曲

中图分类号: TB332

文献标识码: A

DOI: 10.7520/1001-4888-17-175

0 引言

纤维增强树脂基复合材料具有高比模量和高比强度等优点,因此广泛应用于航空航天领域,以满足飞行器减重的要求。然而,纤维增强树脂基复合材料在应用中可能会受到温度变化等恶劣环境条件的影响。在低地球轨道空间(LEO),卫星和航天飞机在出入地球阴影的过程中,会暴露在急剧的温度变化环境中^[1,2]。因此,在该环境下服役的复合材料必须在高低温环境下保持一定的承载能力。双马来酰亚胺(BMI)树脂是一种具有优异热性能的热固性树脂,具有比模量和比强度高特点。与常用的环氧树脂和聚酰亚胺树脂相比较,BMI树脂兼具前者易加工和后者耐高温、耐湿热的优点。碳纤维/BMI复合材料已经成为新的研究热点,在航空航天领域中得到广泛应用^[3]。

热循环和热老化效应对复合材料的影响受到诸多研究者的关注。红外光谱(FTIR)分析结果表明热氧化过程中树脂基体的分子链发生了变化^[4]。热老化引起复合材料的质量损失率呈现各向异性变化^[5-7],同时使得复合材料弯曲性能降低^[8,9]。高温环境对预测复合材料结构的服役寿命提出了新的挑战,同时,热循环对复合材料的影响也受到了关注。研究者发现与基体相关的材料性能会受到严重的影响^[10]。研究人员使用显微镜、C扫描和声发射技术^[11]等监测了热循环过程中微裂纹的扩展过程。进行多次热循环之后,通过测试复合材料的力学性能、化学性能和微观组织,可以评估热循环对复合材料的影响^[12,13]。

之前的研究工作^[14]表明,与基体相关的性能对环境温度较为敏感。本文对材料层间剪切强度和微观形貌进行了表征,研究了一120℃至200℃环境温度下的热循环对碳纤维/BMI复合材料层间剪切性能的影响,为复合材料在热循环环境中的应用提供了研究基础。

^{*} 收稿日期: 2017-08-26; 修回日期: 2017-10-23

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究基金(2017JM5018); 国家自然科学基金(51305351); 高等教育博士点基金(20136102120031)

通讯作者: 杨白凤(1987-), 博士研究生。研究方向: 复合材料力学。Email: yangbaifeng@mail.nwpu.edu.cn

1 实验

1.1 实验材料

本文研究的复合材料为碳纤维/BMI 树脂,牌号为 ZT7H/QY9611。为了评估热循环对不同铺层复合材料的影响,研究对象包含 $[0]_{24}$ 、 $[0]_{16}$ 和 $[90]_{16}$ 三种铺层,其中每层大约 0.125mm。试验件的具体细节见表 1。编号规则为“老化条件-测试温度-测试类型-铺层顺序”。“UA”、“A”和“TC”分别表示老化条件为未老化、热老化和热循环;“HT”和“RT”分别表示测试条件为 200℃ 和室温;“MT”和“CT”分别表示测试方式为单调加载和循环加载;“L”和“T”分别表示铺层顺序为 0°铺层和 90°铺层。

表 1 测试试样的几何尺寸、老化和测试条件

Tab. 1 Aged and test conditions and geometries of the test specimens

编号	老化条件	测试条件	尺寸	铺层
UA-HT-MT	/	200℃	20mm×6mm×3mm	$[0]_{24}$
A-RT-MT	200℃, 10min	室温	20mm×6mm×3mm	$[0]_{24}$
UA-RT-MT-L/T	/	室温	12mm×4mm×2mm	$[0]_{16}$ $[90]_{16}$
TC-RT-MT-L/T	热循环, 7 次	室温	12mm×4mm×2mm	$[0]_{16}$ $[90]_{16}$
UA-RT-CT	/	室温, 循环加载	12mm×4mm×2mm	$[0]_{16}$
TC-RT-CT	热循环, 7 次	室温, 循环加载	12mm×4mm×2mm	$[0]_{16}$

1.2 老化条件

热老化条件是将试样置于 200℃ 的高温炉中 10min。首先,将试样放置于炉腔,然后以最大升温速率升温至 200℃,在高温环境下保持 10min 之后试样随炉冷却至室温。

热循环条件是将试样放置于低温箱和高温箱中进行冷热交替循环。首先将试样置于高温箱中放置 120min,然后转移至低温箱中放置 120min。交替过程重复 7 次,历时 14h,热循环温度谱如图 1 所示。

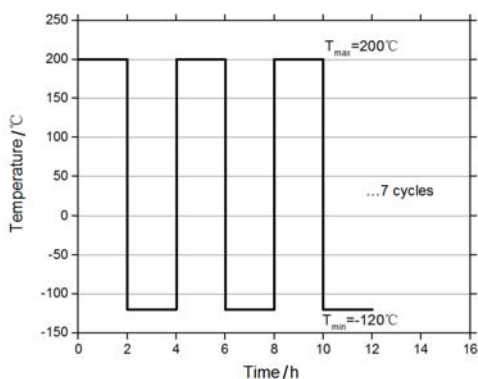


图 1 热循环温度谱

Fig. 1 Thermal cycling temperature profiles

1.3 性能测试

试样按照试验标准^[15]所规定的尺寸进行裁切,用来进行层间剪切实验,实验装置如图 2 所示。层间剪切实验在 Instron5567 电子万能试验机 (30kN) 上进行,加载速率为 1mm/min。加载直到载荷跌落至最大载荷的 30%。安装在试验机上的温度箱用来控制高温测试过程中的环境温度。首先将试样置于夹具上,然后温度箱开始升温至所需温度,在高温下保持 15min 以保证温度场均匀,之后进行力学性能测试。为了保证实验的可重复性和数据可靠性,每组测试的试样数目为 6 个。

层间剪切强度的计算公式为:

$$F^{ds} = 0.75 \times \frac{P_m}{b \times h}$$

其中, F^{ds} 为层间剪切强度, MPa; P_m 为实验过程中的最大载荷, N; b 为试样宽度, mm; h 为试样厚度, mm。

使用循环加载的方法表征层合板的损伤累积过程。实验装置如图 2 所示。通过多次位移加载、逐步增加位移载荷的方式进行循环加载,加载的时间—位移曲线如图 3 所示。为了观察截面上的微裂纹,将图 4 所示的横截面和侧面使用 800 至 2000 目的砂纸进行打磨,然后使用粒度尺寸为 $1\mu\text{m}$ 和 $0.5\mu\text{m}$ 的金刚石研磨膏进行抛光。

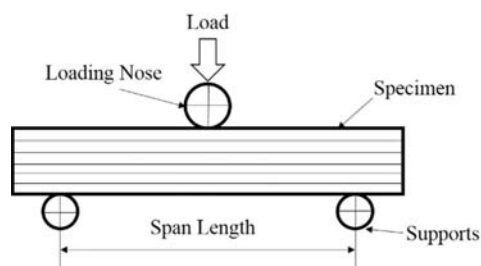


图2 层间剪切强度测试示意图

Fig. 2 Schematic diagram for short beam strength test

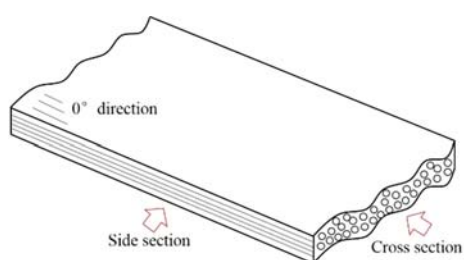


图4 单向层合板微观观察方法

Fig. 4 Microscopic observation of unidirectional laminates

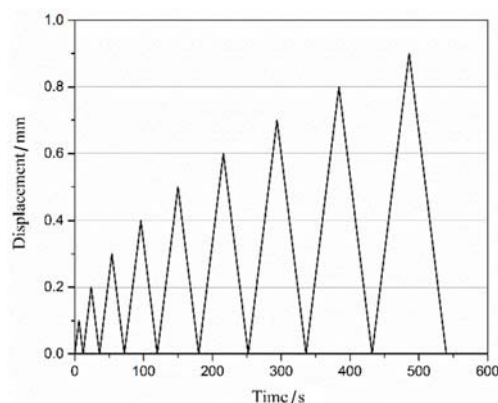


图3 循环加载位移-时间曲线

Fig. 3 Displacement-time curves

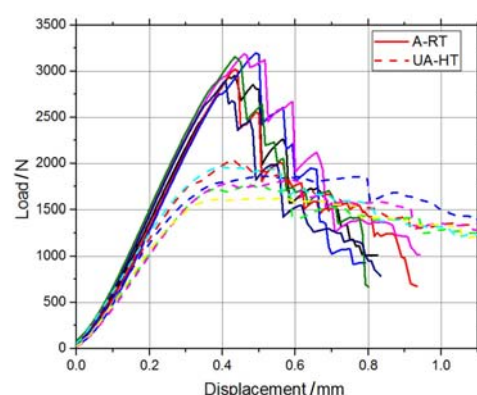


图5 A-RT 和 UA-HT 试样的层间剪切响应

Fig. 5 Interlaminar shear responses of A-RT and UA-HT specimens

2 结果和讨论

2.1 高温环境对复合材料性能的影响

室温下测试的 A-RT 和高温下测试的 UA-HT 试样层间剪切强度和力学行为见表 2 和图 5 所示。A-RT 试样只进行了 10min 的热老化处理, 短时间热老化对材料的影响非常小。在不同的测试条件下, 每组 6 个试样的实验数据重复较好。A-RT 试样的载荷-位移曲线沿直线上升至达到最大载荷, 曲线呈阶梯状下降表明损伤逐渐累积。但是对于 UA-HT 试样, 高温下的损伤累积呈现不同的表现形式。载荷-位移曲线逐步上升, 之后呈平滑状达到最大载荷值, 载荷下降过程较为平稳, 与 A-RT 试样的力学响应差异较大。高分子基体在高温下表现出粘弹性特性, 而复合材料的层间剪切性能与基体性能相关, 导致高温下和室温下材料的力学响应不同。

试样侧表面的断面扫描照片如图 6 所示。对于室温下进行实验的 A-RT 试样, 如图 6(b) 所示断面表面更平滑。断裂面贯穿试样厚度方向, 在断裂面附近发生了层合板的分层。但是对于高温下进行实验的 UA-HT 试样, 断裂平面较为曲折, 同时在裂纹中夹杂着较多的碎屑, 同时在附近发生了较明显的分层现象。从细节图上可以看出由于高温对基体和界面性能的影响, 使得纤维和基体之间发生了脱粘。高温环境下细观尺度上的分层和脱粘导致了如图 5 所示的力学行为的差异。

表 2 A-RT 和 UA-HT 试样短梁剪切强度

Tab. 2 Short-beam strength of A-RT and UA-HT specimens

编号	强度/MPa	编号	强度/MPa
A-RT-1	118.4384	UA-HT-1	77.93025
A-RT-2	119.9901	UA-HT-2	68.85799
A-RT-2	127.1729	UA-HT-3	71.63677
A-RT-2	127.3516	UA-HT-4	74.53533
A-RT-2	122.8341	UA-HT-5	68.71557
A-RT-2	116.118	UA-HT-6	63.47558
平均值	121.984	平均值	70.859
标准偏差	4.231	标准偏差	4.605

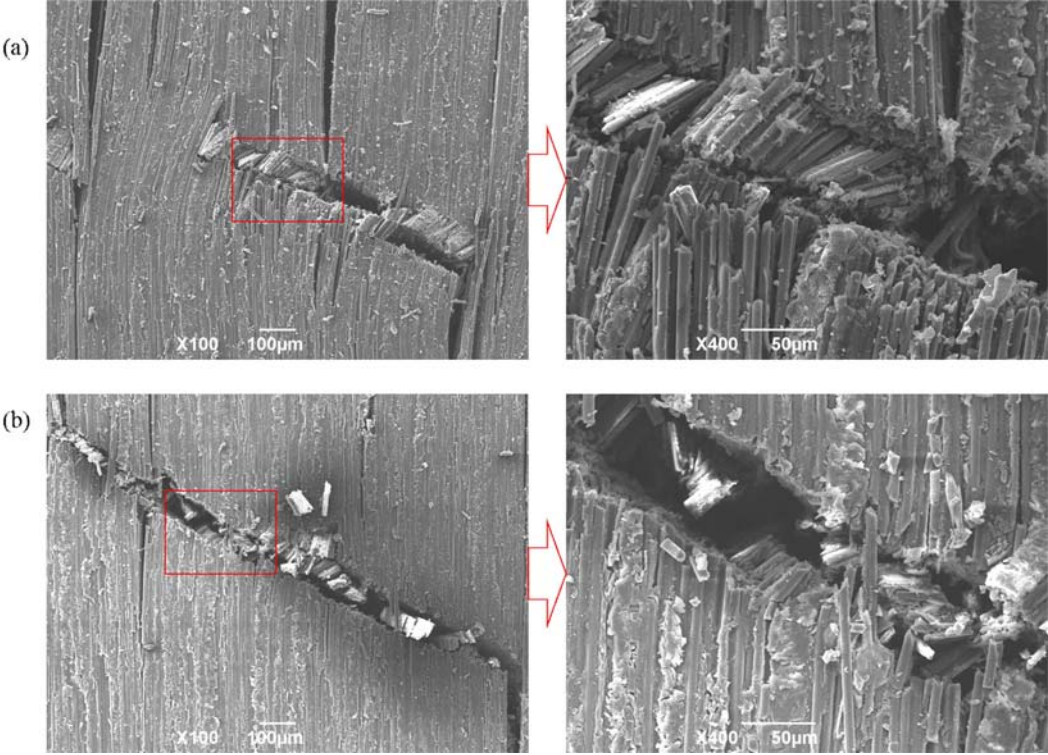


图 6 (a) UA-HT 和(b) A-RT 试样断面形貌

Fig. 6 Fracture morphologies of (a) UA-HT and (b) A-RT specimens

2.2 热循环对复合材料性能的影响

为了研究热循环对层间剪切性能的影响,进行了 $[0]_{16}$ 和 $[90]_{16}$ 试样的层间剪切测试。从图 7 和图 8 可以看到,经过热循环老化之后, $[0]_{16}$ 和 $[90]_{16}$ 试样的最大载荷分别下降至 86%和 71%。界面是树脂和纤维的过渡区域,热应力在该区域内集中。虽然没有肉眼可见的宏观裂纹产生,但是在细观尺度上界面处产生了微裂纹。

图 9 所示为热循环处理前后横截面上的微裂纹。在宏观尺度上,两类试样没有发现区别。在微观尺度上,未处理的 UA-RT 试样纤维和基体界面结合良好,其间的过渡区域平整。但是对于热循环处理的 TC-RT 试样,可以看到纤维周围的界面受到严重损坏,并发现在界面之间存在碎屑。由于纤维和高分子基体热膨胀系数的不同,在剧烈的温度变化过程中界面发生了脱粘现象。在热循环作用下,由于材料中初始损伤的存在使得界面间的损伤进一步增加。试样侧面的扫描电镜照片如图 10 所示。从图 10

(a) 可以看到未老化的 UA-RT 试样中纤维和基体结合良好,除一些制造过程中带来的孔洞之外未发现显著裂纹。但是经过 7 次冷热交替循环老化之后,如图 10(b) 所示,基体中出现了可见微裂纹。由此可以推断由于热循环引起的热应力能够导致在基体中产生裂纹,对复合材料的力学性能特别是与基体相关的性能有非常显著的影响。

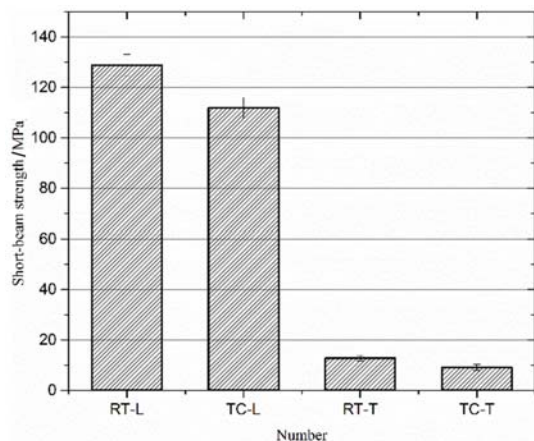


图 7 热循环老化 and 未老化试样的短梁剪切强度
Fig. 7 Short-beam strength of thermal cycling aged and unaged specimens

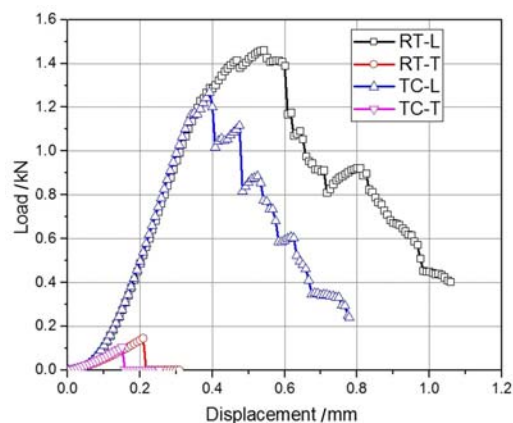


图 8 热循环老化 and 未老化试样的层间剪切响应
Fig. 8 Interlaminar shear responses of aged and reference specimens

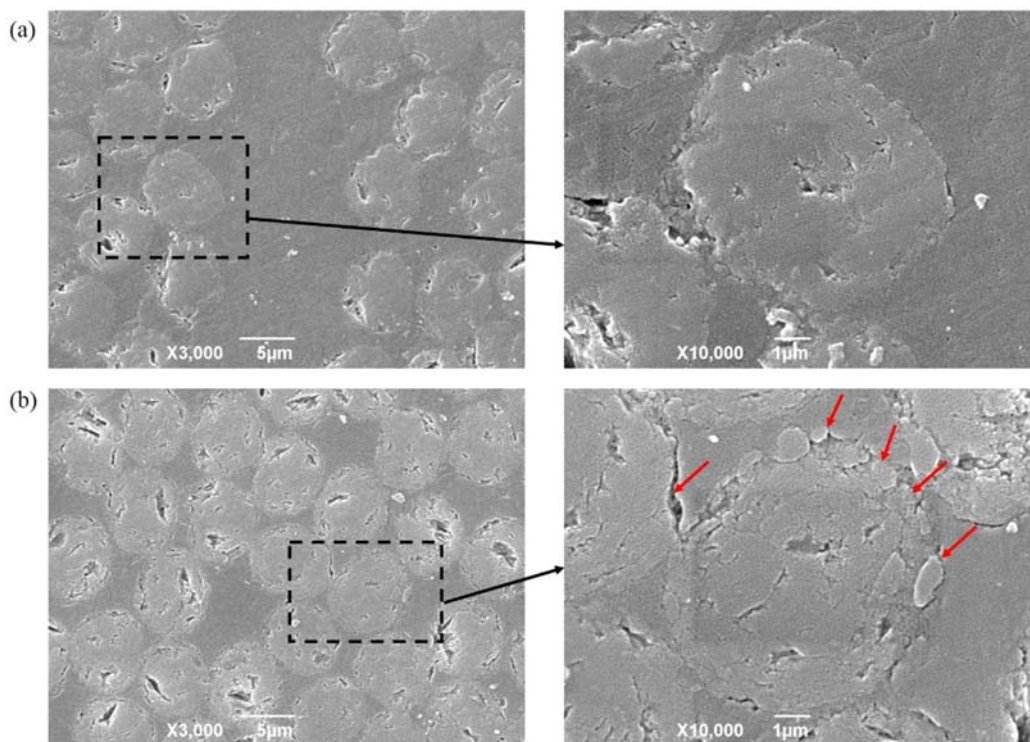


图 9 (a) UA-RT (b) TC-RT 试样横截面扫描照片

Fig. 9 Scanning electron micrographs on cross section (a) UA-RT (b) TC-RT

2.3 损伤累积

单调加载和循环加载的载荷—位移曲线如图 11 所示。载荷从零到最大值进行周期性的变化,循环加载所得到的曲线包络线与之前所得到的单调加载曲线几乎一致。在加载位移达到 0.3mm 之前,循环加载曲线与单调加载曲线保持一致。当载荷下降至零,位移也返回至初始状态。这表明该阶段发生了弹性变形。之后,试样的刚度开始下降,每个循环所能达到的最大载荷持续下降直到最终失效。可以看

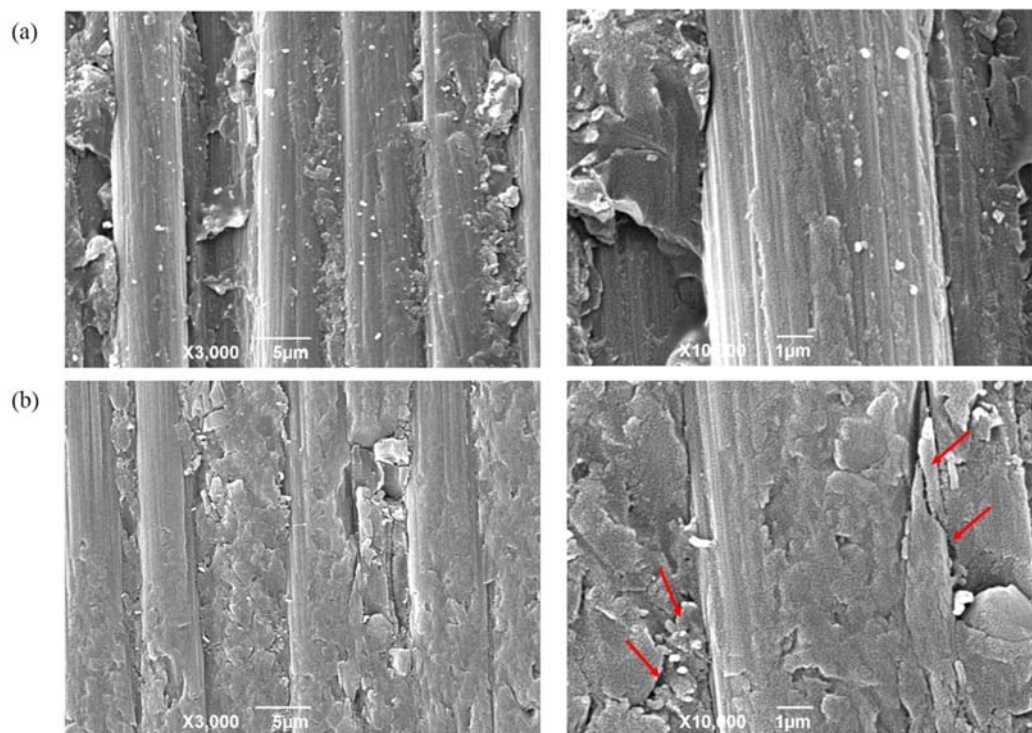


图 10 (a)UA-RT (b) TC-RT 试样侧面扫描照片

Fig. 10 Scanning electron micrographs on side section (a)UA-RT (b) TC-RT

出,经过热循环处理的试样与未处理试样有相同的趋势,损伤累积行为没有受到热循环的影响。

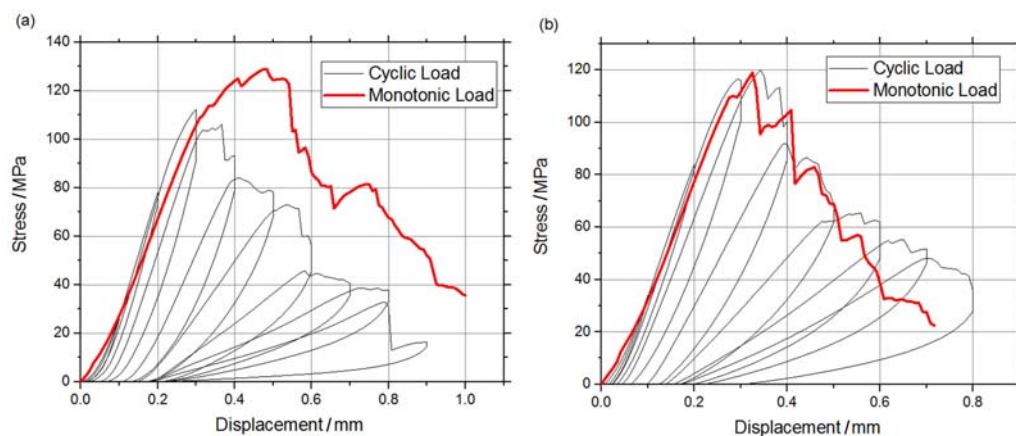


图 11 (a) UA-RT-CT (b)TC-RT-CT 试样循环和单调加载响应曲线

Fig. 11 Cyclic load and monotonic load responses of (a) UA-RT-CT (b)TC-RT-CT

3 结论

本文研究了高温和热循环老化对复合材料力学性能和微裂纹产生的影响,得到以下结论:

(1) 高温下试样的层间剪切强度与室温下的实验数据相比下降了 30%。在高温下树脂基体表现出粘弹性特征,受到高分子树脂性能影响的层间剪切响应与室温下的力学响应有较大区别。在高温下测试的试样在断面处发生了更严重的分层现象;

(2) 热循环老化试样的层间剪切强度为未老化试样的 86%。虽然在热循环老化的试样中未发现宏观可见裂纹,但是从扫描照片上可以看到纤维周边的界面处被严重破坏,这是由于温度急剧变化的环境中纤维和高分子基体的热膨胀系数不匹配导致的;

(3) 对试样进行了循环加载用来研究损伤累积过程。在弹性阶段之后,损伤发生,试样刚度下降,

表明了复合材料内部的损伤程度。热循环过程对复合材料的损伤累积响应影响不大。

参考文献:

- [1] Han J H, Kim C G. Low earth orbit space environment simulation and its effects on graphite/epoxy composites [J]. *Composite Structures*, 2006, 72:218—226.
- [2] Shin K B, Kim C G, Hong C S, et al. Prediction of failure thermal cycles in graphite/epoxy composite materials under simulated low earth orbit environments[J]. *Composites Part B-Engineering*, 2000, 31:223—235.
- [3] Sun P, Zhao Y, Luo Y F, et al. Effect of temperature and cyclic hygrothermal aging on the interlaminar shear strength of carbon fiber/bismaleimide (BMI) composite[J]. *Materials & Design*, 2011, 32:4341—4347.
- [4] Shaoquan W, Shangli D, Yu G, et al. Thermal ageing effects on mechanical properties and barely visible impact damage behavior of a carbon fiber reinforced bismaleimide composite[J]. *Materials & Design*, 2017, 115:213—223.
- [5] Tandon G P, Ragland W R, Schoeppner G A. Using optical microscopy to monitor anisotropic oxidation growth in high-temperature polymer matrix composites[J]. *Journal of Composite Materials*, 2009, 43:583—603.
- [6] Lafarie-Frenot M C, Rouquié S, Ho N Q, et al. Comparison of damage development in C/epoxy laminates during isothermal ageing or thermal cycling[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2006, 37:662—671.
- [7] Fiamegkou E, Kollia E, Vavouliotis A, et al. The effect of thermo-oxidative aging on carbon fiber reinforced cyanate ester composites[J]. *Journal of Composite Materials*, 2015, 49:3241—3250.
- [8] Haque M H, Upadhyaya P, Roy S, et al. The changes in flexural properties and microstructures of carbon fiber bismaleimide composite after exposure to a high temperature[J]. *Composite Structures*, 2014, 108:57—64.
- [9] Roy S, Upadhyaya P, Haque M H, et al. A multi-scale viscoelastic cohesive layer model for predicting delamination in HTPMC [C]. *Proceedings of the Asme International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, 2014.
- [10] Ajaja J, Barthelat F. Damage accumulation in a carbon fiber fabric reinforced cyanate ester composite subjected to mechanical loading and thermal cycling[J]. *Composites Part B-Engineering*, 2016, 90:523—529.
- [11] 韩文钦, 骆英. 含孔复合材料层合板静拉伸损伤演化的实验和表征方法[J]. *实验力学*, 2017, 32(2):189—196 (HAN Wenqing, LUO Ying. Experimental study and characterization method of damage evolution for composite laminate with open hole subjected to static tensile loading[J]. *Journal of Experimental Mechanics*, 2017, 32(2): 189—196 (in Chinese))
- [12] Zhang C, Binienda W K, Morscher G N, et al. Experimental and FEM study of thermal cycling induced microcracking in carbon/epoxy triaxial braided composites [J]. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, 2013, 46:34—44.
- [13] Zrida H, Fernberg P, Ayadi Z, et al. Microcracking in thermally cycled and aged Carbon fibre/polyimide laminates[J]. *International Journal of Fatigue*, 2017, 94(1):121—130.
- [14] Yang B, Yue Z, Geng X, et al. Temperature effects on transverse failure modes of carbon fiber/bismaleimides composites[J]. *Journal of Composite Materials*, 2016, 51:261—272.
- [15] ASTM D 2344/D 2344M-00(06). Standard test method for short beam strength of polymer matrix composite materials and their laminates[S]. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 2000.

Aging effects of carbon fiber/bismaleimide composite subjected to thermal cycling

YANG Bai-feng, YUE Zhu-feng, GENG Xiao-liang, WANG Pei-yan

(School of Mechanics, Civil Engineering and Architecture, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Carbon fiber/bismaleimide composite has high specific strength, specific modulus and excellent thermal stability, thus is being widely used in aerospace and aeronautic vehicles. In low earth orbit space, satellite and space shuttle shuttle in and out of the earth's shadow and are periodically subjected to external temperature influence. In this paper, mechanical properties and micro-morphology variation of composite in high temperature environment (200℃) and subjected to thermal cycle degradation ($-120^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$) are studied. The interlaminar shear strength decreases after thermal cycle treatment. By using scanning electron microscopy, micro-cracks are found on both cross-section and side after grinding and polishing treatment. Most of micro-cracks occur on matrix and interface, and the interfacial debonding and debris are obviously visible. Micro-cracks produced on matrix and interface are the main reason for the decrease of interlaminar shear strength. Therefore, in the application of composite materials, attention should be paid to the phenomenon of micro-crack induced by thermal cycle.

Keywords: thermal cycling; carbon fiber/bismaleimide composite; micro-cracks; interlaminar shear strength; three point bend